

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62277488 A**(43) Date of publication of application: **02.12.87**

(51) Int. Cl.

C09K 11/80**C09K 11/79****C09K 11/80****// H01J 61/44**(21) Application number: **61120209**(22) Date of filing: **27.05.86**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**(72) Inventor: **KIMURA YOSHIO
TOMURA TOMOHARU**(54) **GREEN LIGHT-EMITTING FLUORESCENT
MATERIAL**

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a novel fluorescent material composed of a specific green light-emitting fluorescent material doped with Ce, Tb and Y, etc., and effective in reducing the blackening of the tube end of a fluorescent lamp and increasing the transmittance of visible light.

CONSTITUTION: The objective green light-emitting fluorescent material is expressed by formula (R is Y, La or Ga; D is Mg, Ca, Sr, Ba or Zn; $0 < a+b \leq 1$; $v \neq 0$; $w \neq 0$; $0 \leq x$, $0 \leq y$, $0 \leq z$, $x+y > 0$, $y+z > 0$, $x+z > 0$). The fluorescent material can be produced e.g. by the following process. A mixture of CeO_2 , Tb_4O_7 , MgCO_3 , SrCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , etc., is put into an alumina crucible and covered with carbon powder. The crucible is closed with a lid and calcined in an N_2 atmosphere at $1,600^\circ\text{C}$ for 5hr. After separating and removing the carbon powder, the content of the crucible is loosened, washed with warm water, filtered and dried. The dried substance is put into an alumina crucible and calcined in a reducing atmosphere at $1,500^\circ\text{C}$ for 5hr.



⑫ 公開特許公報(A)

昭62-277488

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)12月2日
 C 09 K 11/80 C Q E 7215-4H
 11/79
 11/80 C P J 7215-4H
 // H 01 J 61/44 L-6722-5C 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 緑色発光蛍光体

⑯ 特 願 昭61-120209

⑰ 出 願 昭61(1986)5月27日

⑱ 発 明 者 木 村 吉 雄 川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内
 ⑲ 発 明 者 戸 村 智 治 川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

緑色発光蛍光体

2. 特許請求の範囲

一般式が



で表わされ、Rはイットリウム(Y)、ランタン(La)、カドトリニウム(Ga)の少なくとも一種、Dはマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、亜鉛(Zn)の少なくとも一種、かつ、 $0 < a + b \leq 1$ 、 $v \neq 0$ 、 $w \neq 0$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $0 \leq z$ 、 $x + y > 0$ 、 $y + z > 0$ 、 $x + z > 0$ で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体。

3. 発明の詳細な説明

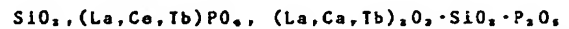
〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

この発明は新規な緑色発光蛍光体に関する。

(従来の技術)

セリウム(Ce)とテルビウム(Tb)で付活された緑

色発光蛍光体は $(Ce,Tb)MgAl_{11}O_{19}$ 、 $(Y,Ce,Tb)_2O_3 \cdot$ 

等が知られており、演色性と光出力を同時に改善した所謂三波長域発光形蛍光ランプや複写機光源用蛍光ランプに利用されている。

また、近年蛍光ランプの価格低減と発光効率を向上させる目的でランプ管径を小さくする傾向にある。一般的にランプ管径が小さくなるランプの管壁負荷が大きくなるために、ランプ点灯中にランプの管端が黒くなる所謂管端黒化を呈しやすくなる。管端黒化を呈した蛍光ランプは明るさが低下する。

特に、複写機では光源用蛍光ランプが点灯中に光出力を低下することは、複写スピードを低下させることになる。それ故、初期光出力の大小よりも、むしろ点灯中の光出力低下が問題となる。

しかしながら一般の蛍光ランプに比較して管壁負荷が大きい状態で使用されるこれら光源用蛍光ランプでは、管端黒化のため光出力の低下はかなり大きい。

(発明が解決しようとする問題点)

前記従来の緑色発光蛍光体を用いた蛍光ランプでは特にランプ管径が26mmφ以下になると管端黒化が現われ明るさが低下する欠点を有していた。

この発明は前記欠点を改善するためになされたもので管端黒化を低減した新規な緑色発光蛍光体を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

〔問題点を解決するための手段〕

この発明は、一般式が

$v(R_{1-a-b}Ce_2Tb_2)_2O_3 \cdot vDO \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zB_2O_3$ で表わされ、RはY, La, Gaの少なくとも一種、DはMg, Ca, Sr, Ba, Znの少なくとも一種、かつ、 $0 < a + b \leq 1$, $v \neq 0$, $w \neq 0$, $0 \leq x$, $0 \leq y$, $0 \leq z$, $x + y > 0$, $y + z > 0$, $x + z > 0$ で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体である。

〔作用〕

この発明の蛍光体は蛍光ランプの管端黒化を改良する。

管端黒化は放電下の活性化状態のもとで、蛍光

体、陰極からの飛散物質、管内不純ガスの積層により異なるものであるが、発生位置は常に電極は付近の定位区である。

この管端黒化を評価するには、黒化発生位置でガラスおよび蛍光膜を含む一定面積を切り取り、ガラスおよび蛍光膜の可視光透過率を測定すればよい。管端黒化の程度が進むと可視光透過率は小さくなる。

この発明の蛍光体を使用した20ワット形蛍光ランプ(管径25mmφ)について管端黒化の程度を表わす可視光透過率を測定し、使用蛍光体を従来蛍光体である $(La, Ce, Tb)_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ 蛍光体に変更した比較例蛍光ランプと比較してみた。

この場合、比較例蛍光ランプの可視光透過率が100%であるのに対して、この発明の蛍光ランプの可視光透過率は108%であり、黒化の程度は比較例蛍光ランプより8%分だけ低減している。

一般式が

$v(R_{1-a-b}Ce_2Tb_2)_2O_3 \cdot vDO \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zB_2O_3$ において $y = 0$, $z = 0$ の場合には $(Ce, Tb)HgAl_2$

O_3 、蛍光体として公知であり、この蛍光体を使用した蛍光ランプの可視光透過率は98%である。

さらに $x = 0$, $y = 0$ の場合の可視光透過率は92%, $x = 0$, $z = 0$ の場合の可視光透過率は94%であり、これらはすべて、この発明の効果はみられない。

また、公知蛍光体 $(Y, Ce, Tb)_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot (La, Ce, Tb)PO_4$ を使用した蛍光ランプの可視光透過率はそれぞれ98%, 96%である。

管端黒化の測定は長時間点灯による黒化の状態を比較的短時間の点灯で得るために実施例、比較例各蛍光ランプ共に、18ワット蛍光ランプ定格負荷の130%の高負荷状態で1500時間点灯させた後に行った。管端黒化発生部、すなわち、ランプ発光部端から30mmの部位から45mmにかけて、たて15mm、よこ15mmの部位を切り取って試料片とし、可視光透過率はベックマン透過率測定器による測定値である。

〔実施例〕

以下実施例によりこの発明を詳細に説明する。

実施例(1) ($0 < x$, $0 < y$, $z = 0$ の場合)

酸化セリウム(CeO_2)62.0g, 酸化テルビウム(Tb_2O_3)56.1g, 炭酸マグネシウム($MgCO_3$)108.3g, 酸化アルミニウム(Al_2O_3)555.7g, 酸化珪素(SiO_2)6.0g をアルミナボールにに入れてよく混合する。これをアルミナルツボに入れてフタをし、窒素雰囲気中で1200℃、1.5時間焼成する。次にアルミナボールミル中でよくほぐしアルミナルツボに入れて、カーボン粉末50gを上乗せし、ふたをして窒素雰囲気中で1600℃、5時間焼成する。焼成後カーボン粉末を分選除去し、アルミナボールミルにてほぐし、70~90℃の温水で洗滌し、濾過、乾燥する。さらにアルミナルツボに入れ、窒素95容積%と水素5容積%とから成る還元性雰囲気中で、1500℃5時間焼成する。

このようにして得られたこの例の蛍光体は $0.5(Ce_{0.7}, Tb_{0.3})_2O_3 \cdot 1.3MgO \cdot 5.45Al_2O_3 \cdot 0.1SiO_2$ であり発光のピーク波長が544nm付近にある緑色蛍光体であることを確認した。

この蛍光体を用いて常法に従ってこの例の管径

が25mmφの20ワット形蛍光ランプFL20S-G/18を作製し、定格負荷の30%増の高負荷状態で1500時間点灯を続け、1500時間点灯後の可視光透過率を測定する。

この実施例蛍光体の発光スペクトル分布図を第1図に示す。また比較例として、従来の(La,Ce,Tb)₂O₃・SiO₂・P₂O₅蛍光体を使用し、同一条件でランプを作製、点灯し、可視光透過率を測定しておく。

可視光透過率は比較用蛍光ランプ100%に対してこの実施例蛍光ランプは105%であり、5%改良されている。

以上の結果を再びまとめて第1表に示す。

実施例②～⑦ (0<x, 0<y, z=0の場合)

実施例①と同様にして得られた、この発明による蛍光体を使用し、実施例①と同様にして蛍光ランプを作製、点灯し、可視光透過率を測定した。各実施例による蛍光体の一般式と可視光透過率を第1表に示す。可視光透過率はいずれも比較蛍光ランプの可視光透過率を100%とした。

実施例⑧ (0<x, 0<y, 0<zの場合)

CeO₂ 36g, Tb₂O₃ 112.2g, HgCO₃ 75.0g, SrCO₃ 14.7g, Al₂O₃ 611g, SiO₂ 30.1g, 酸化珪素81.0gをアルミナボールミルにに入れてよく混合する。これをアルミナルツボに入れてフタをし、窒素雰囲気中で1200℃、1.5時間焼成する。次にアルミナボールミル中でよくほぐし、アルミナルツボに入れて、カーボン粉末50gをうわのせし、フタをして窒素雰囲気中で1600℃、5時間焼成する。焼成後カーボン粉末を分離除去し、アルミナボールミルにてほぐし、70～90℃の温水で洗滌し、濾過、乾燥する。さらにアルミナルツボに入れ、窒素95容積%と水素5容積%とから成る還元性雰囲気中で1500℃、5時間焼成する。

このようにして得られたこの例の蛍光体は0.5(Ce_{0.9}, Tb_{0.1})₂O₃・(Hg_{0.9}, Sr_{0.1})O・6Al₂O₃・0.5SiO₂・0.75P₂O₅であり発光のピーク波長が544nm付近にある緑色蛍光体であることを確認した。

この蛍光体を用いて常法に従ってこの例の管径が25mmφの20ワット形蛍光ランプFL20S-G/18を作

第1表

実施例番号	一般式	可視光透過率 (%)
1	0.5(Ce _{0.9} , Tb _{0.1}) ₂ O ₃ ・1.3HgO・5.4Al ₂ O ₃ ・0.1SiO ₂	105
2	0.6(Y _{0.9} , Ce _{0.1} , Tb _{0.1}) ₂ O ₃ ・1.1(Hg _{0.9} , Ba _{0.1})O・5.35Al ₂ O ₃ ・0.3SiO ₂	104
3	0.7(La _{0.9} , Ce _{0.1} , Tb _{0.1}) ₂ O ₃ ・1.12(Hg _{0.9} , Ce _{0.1})O・4.95Al ₂ O ₃ ・1.1SiO ₂	104
4	0.5(La _{0.9} , Ce _{0.1} , Tb _{0.1}) ₂ O ₃ ・(Hg _{0.9} , Sr _{0.1})O・4.65Al ₂ O ₃ ・1.7SiO ₂	106
5	0.6(Ce _{0.9} , Tb _{0.1}) ₂ O ₃ ・(Sr _{0.9} , Ce _{0.1})O・4.35Al ₂ O ₃ ・2.3SiO ₂	101
6	0.5(Ce _{0.9} , Tb _{0.1}) ₂ O ₃ ・(Hg _{0.9} , Zr _{0.1})O・3.75Al ₂ O ₃ ・3.5SiO ₂	102
7	0.5(Ce _{0.9} , Tb _{0.1}) ₂ O ₃ ・HgO・3.35Al ₂ O ₃ ・4.3SiO ₂	101

製し、定格負荷の30%増の高負荷状態で1500時間点灯を続け、1500時間点灯後の可視光透過率を測定する。

また比較例として、従来の(La,Ce,Tb)₂O₃・SiO₂・P₂O₅蛍光体を使用し、同一条件でランプを作製、点灯し、可視光透過率を測定しておく。

可視光透過率は比較用蛍光ランプ100%に対してこの実施例蛍光ランプは107%であり、7%改良されている。

以上の結果を再びまとめて第2表に示す。

実施例⑨～(11), (0<x, 0<y, 0<zの場合)

実施例①と同様にして得られた、この発明による蛍光体を使用し、実施例①と同様にして蛍光ランプを作製、点灯し、可視光透過率を測定した。各実施例による蛍光体の一般式と可視光透過率を第2表に示す。可視光透過率はいずれも比較蛍光ランプの可視光透過率を100%とした。

(以下余白)

第 2 表

実施例番号	一 般 式	可視光透過率 (%)
8	$0.5(\text{Ce}_{0.8}, \text{Tb}_{0.2})_2\text{O}_3 \cdot (\text{Mg}_{0.8}, \text{Sr}_{0.2})_2\text{O}_3 \cdot 0.55\text{SiO}_2 \cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3$	107
9	$0.5(\text{Ce}_{0.8}, \text{Tb}_{0.2})_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 5.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$	105
10	$0.5(\text{Y}_{0.1}, \text{Ce}_{0.9}, \text{Tb}_{0.1})_2\text{O}_3 \cdot (\text{Mg}_{0.8}, \text{Ba}_{0.2})_2\text{O}_3 \cdot 0.65\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.25\text{SiO}_2 \cdot 0.4\text{B}_2\text{O}_3$	108
11	$0.5(\text{Ca}_{0.1}, \text{Ce}_{0.9}, \text{Tb}_{0.1})_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 6.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	101

実施例(12) ($x=0$, $0<y$, $0<z$ の 合)

CeO_2 , 53 g, Tb_2O_3 , 149.5 g, MgCO_3 , 75.0 g, SrCO_3 , 14.7 g, SiO_2 , 600.0 g, B_2O_3 , 54 g をアルミナボールミルにに入れてよく混合する。これをアルミナルツボに入れてフタをし、窒素雰囲気中で1200℃, 1.5時間焼成する。次にアルミナボールミル中でよくほぐし、アルミナルツボに入れて、カーボン粉末50 gをうわのせし、フタをして窒素雰囲気中で1600℃, 5時間焼成する。焼成後カーボン粉末を分離除去し、アルミナボールミルにてほぐし、70~90℃の温水で洗滌し、濾過、乾燥する。さらにアルミナルツボに入れ、窒素95容量%と水素5容量%とから成る還元性雰囲気中で1500℃, 5時間焼成する。

このようにして得られたこの例の蛍光体は $0.5(\text{Ce}_{0.8}, \text{Tb}_{0.2})_2\text{O}_3 \cdot (\text{Mg}_{0.8}, \text{Sr}_{0.2})_2\text{O}_3 \cdot 0.55\text{SiO}_2 \cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3$ であり発光のピーク波長が544nm付近にある緑色蛍光体であることを確認した。

この蛍光体を用いて常法に従ってこの例の管径が25mmφの20ワット形蛍光ランプFL20S-G/18を作

製し、定格負荷の30%増の高負荷状態で1500時間点灯を続け、1500時間点灯後の可視光透過率を測定する。

また比較例として、従来の $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 蛍光体を使用し、同一条件でランプを作製、点灯し、可視光透過率を測定しておく。

可視光透過率は比較用蛍光ランプ100% に対してこの実施例蛍光ランプは103% であり、3% 改良されている。

以上の結果を再びまとめて第3表に示す。

実施例(13)~(15) ($x<0$, $0<y$, $0<z$ の場合)

実施例(11)と同様にして得られた、この発明による蛍光体を使用し、実施例(11)と同様にして蛍光ランプを作製、点灯し、可視光透過率を測定した。各実施例による蛍光体の一般式と可視光透過率を第3表に示す。可視光透過率はいずれも比較蛍光ランプの可視光透過率を100%とした。

(以下空白)

第 3 表

実施例番号	一 般 式	可視光透過率 (%)
12	$0.5(\text{Ce}_{0.8}, \text{Tb}_{0.2})_2\text{O}_3 \cdot (\text{Mg}_{0.8}, \text{Sr}_{0.2})_2\text{O}_3 \cdot 10.0\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	103
13	$0.6(\text{Ca}_{0.1}, \text{Ce}_{0.9}, \text{Tb}_{0.1})_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{MgO} \cdot 9.0\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{B}_2\text{O}_3$	104
14	$0.5(\text{Ca}_{0.1}, \text{Ce}_{0.9}, \text{Tb}_{0.1})_2\text{O}_3 \cdot 1.4(\text{Mg}_{0.8}, \text{Sr}_{0.2})_2\text{O}_3 \cdot 0.85\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$	103
15	$0.6(\text{Ce}_{0.8}, \text{Tb}_{0.2})_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 7.0\text{SiO}_2 \cdot 2.0\text{B}_2\text{O}_3$	101

実施例(16) ($0 < x, y < 0, 0 < z$ の場合)

CeO_2 53 g, Tb_2O_3 149.5 g, HgCO_3 83.2 g, Al_2O_3 509.8 g, B_2O_3 54.0 g をアルミナボールミルに入れてよく混合する。これをアルミナルツボに入れてフタをし、窒素雰囲気中で1200℃、1.5時間焼成する。次にアルミナボールミル中でよくほぐし、アルミナルツボに入れて、カーボン粉末50 g をうわのせし、フタをして窒素雰囲気中で1600℃、5時間焼成する。焼成後カーボン粉末を分剝除去し、アルミナボールミルにてほぐし、70～90℃の温水で洗滌し、遡過、乾燥する。さらにアルミナルツボに入れ、窒素95容積%と水素5容積%とから成る還元性雰囲気中で1500℃、5時間焼成する。

このようにして得られたこの例の蛍光体は $0.5(\text{Ce}_{0.99}, \text{Tb}_{0.01})_2\text{O}_3 \cdot \text{HgO} \cdot 50\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ であり発光のピーク波長が544nm 付近にある緑色蛍光体であることを確認した。

この蛍光体を用いて常法に従ってこの例の管径が25mm 径の20ワット形蛍光ランプFL20S-G/18を作

製し、定格負荷の30%増の高負荷状態で1500時間点灯を続け、1500時間点灯後の可視光透過率を測定する。

また比較例として、従来の $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 蛍光体を使用し、同一条件でランプを作製、点灯し、可視光透過率を測定しておく。

可視光透過率は比較用蛍光ランプ100% に対してこの実施例蛍光ランプは101% であり、1%改良されている。

以上の結果を再びまとめて第4表に示す。

実施例(17)～(18) ($0 < x, y < 0, 0 < z$ の場合)

実施例(1)と同様にして得られた、この発明による蛍光体を使用し、実施例(1)と同様にして蛍光ランプを作製、点灯し、可視光透過率を測定した。各実施例による蛍光体の一般式と可視光透過率を第4表に示す。可視光透過率はいずれも比較蛍光ランプの可視光透過率を100%とした。

(以下余白)

第4表

実施例番号	一般式	可視光透過率 (%)
16	$0.5(\text{Ce}_{0.99}, \text{Tb}_{0.01})_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{HgO} \cdot 5.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	101
17	$0.6(\text{Y}_{0.99}, \text{Ce}_{0.01}, \text{Tb}_{0.01})_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{HgO} \cdot 5.1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{B}_2\text{O}_3$	102
18	$0.5(\text{Gd}_{0.99}, \text{Ce}_{0.01}, \text{Tb}_{0.01})_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{HgO} \cdot 5.4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3$	102

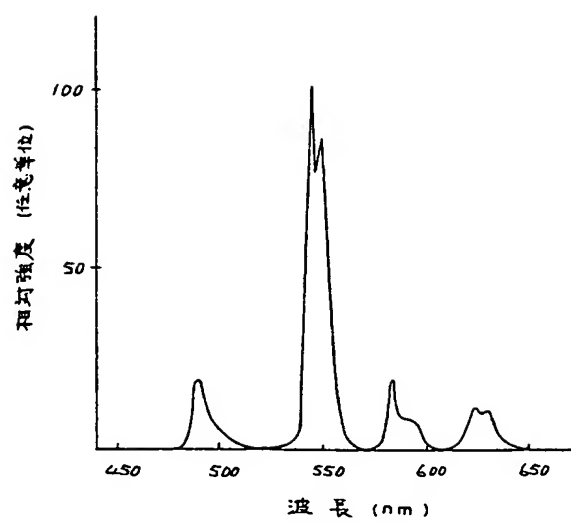
【発明の効果】

実施例で詳細に説明したように、本発明によって得られた新規な緑色発光蛍光体は蛍光ランプの管端黒化を大いに改善する。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例蛍光体の発光スペクトル分布である。

代理人 弁理士 則 近 忍 佑
同 大 胡 典 夫



第 1 図